




Method and multi-stage shift reactor for reducing the carbon monoxide content in a hydrogen-containing gas stream, and reformer installation

Patent number: DE10057420
Publication date: 2002-06-06
Inventor: BRUECK ROLF (DE); ZIMMERMANN JOERG (DE)
Applicant: EMITEC EMISSIONSTECHNIK (DE)
Classification:
- **international:** C01B3/58
- **european:** B01J19/24R2; C01B3/16; C01B3/48; C10K3/04
Application number: DE20001057420 20001120
Priority number(s): DE20001057420 20001120

Also published as:

 WO0240619 (A3)
 WO0240619 (A2)
 US2004005268 (A)

Report a data error here

Abstract not available for DE10057420

Abstract of corresponding document: **US2004005268**

A multi-stage shift reactor reduces a carbon monoxide content in a hydrogen-rich gas mixture stream flowing through the shift reactor in a flow direction. At least two catalyst carrier bodies have a honeycomb structure with passages through which the gas mixture stream can flow and are disposed in succession along the gas mixture stream flow direction. At least one heat exchanger is disposed between the at least two catalyst carrier bodies. Such a shift reactor is particularly suitable for the highly dynamic carbon monoxide conversion in a mobile fuel cell system. A method for reducing a carbon monoxide content in a hydrogen-rich gas mixture stream is also provided.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 57 420 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 01 B 3/58

②① Aktenzeichen: 100 57 420.3
②② Anmeldetag: 20. 11. 2000
④③ Offenlegungstag: 6. 6. 2002

DE 100 57 420 A 1

⑦① Anmelder:
Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie
mbH, 53797 Lohmar, DE

⑦④ Vertreter:
Kahlhöfer-Neumann-Heilein, Patentanwälte, 40210
Düsseldorf

⑦② Erfinder:
Brück, Rolf, 51429 Bergisch Gladbach, DE;
Zimmermann, Jörg, 53902 Bad Münstereifel, DE

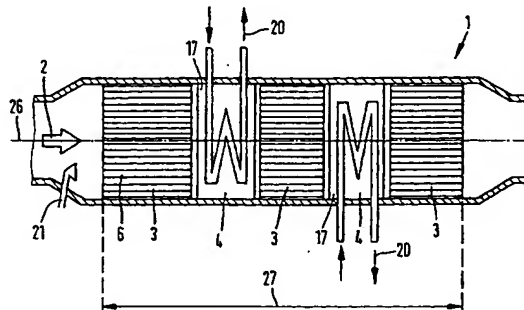
⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 199 21 263 A1
DE 198 58 974 A1
DE 196 25 093 A1
DE 40 25 434 A1
DE 40 24 942 A1
DE 20 54 942 A
DE 693 26 820 T2
DE 689 05 891 T2
EP 07 76 861 B1
EP 09 13 357 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Mehrstufiger Shiftreaktor und Reformieranlage

⑤⑦ Mehrstufiger Shiftreaktor (1) zur Reduzierung eines Kohlenmonoxidgehaltes in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom, wobei der Shiftreaktor (1) von dem Gasgemischstrom in einer Strömungsrichtung (2) durchströmbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung (2) hintereinander wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörper (3) angeordnet sind, wobei zumindest zwischen den wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörpern (3) ein Wärmetauscher (4) angeordnet ist. Ein derartiger Shiftreaktor eignet sich insbesondere zur hochdynamischen Kohlenmonoxid-Konvertierung in einer mobilen Brennstoffzellenanlage.



DE 100 57 420 A 1

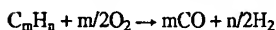
[0001] Der Erfindung bezieht sich auf einen mehrstufigen Shiftreaktor zur Reduzierung des Kohlenmonoxidgehaltes in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie eine einen derartigen mehrstufigen Shiftreaktor umfassende Reformieranlage. Ein derart aufbereiteter wasserstoffreicher Gasgemischstrom wird beispielsweise zum Zwecke des Betriebes einer, vorzugsweise mobilen, Brennstoffzelle eingesetzt.

[0002] Die Wasserdampfpreformierung wird bekanntermaßen zur Reformierung eines Gasstromes verwendet, der Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffderivate, wie beispielsweise Methanol, beinhaltet. Die Wasserdampfpreformierung dient der Erzeugung eines wasserstoffreichen Gasgemischstromes, wobei der gewonnene Wasserstoff beispielsweise zum Betrieb einer Brennstoffzellenanlage benötigt wird. Die Wasserdampfpreformierungsreaktionen laufen jedoch im wesentlichen endotherm und bei einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Reaktionstemperatur ab. Bei einem Kaltstart der Reformieranlage kann daher mit der Wasserdampfpreformierung nicht sofort Wasserstoff bereitgestellt werden, vielmehr muß zunächst die Reformieranlage auf eine entsprechende Betriebstemperatur gebracht werden. Insbesondere bei Reformieranlagen, welche diskontinuierlich oder mit unterschiedlichen Lastbedingungen gefahren werden, besteht der Wunsch, möglichst unverzüglich die erforderliche Wasserstoffmenge produzieren zu können. Gerade im Anwendungsfall einer solchen Reformieranlage mit einer Brennstoffzellenanlage in einem Kraftfahrzeug ist eine möglichst schnelle Bereitstellung von ausreichend Wasserstoff in Abhängigkeit von der momentanen Antriebsleistung notwendig.

[0003] Zur Erzeugung eines kohlenwasserstoffreichen Gasgemisches aus einem kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstrom sind im wesentlichen zwei chemische Reaktionen bekannt:

- die partielle Oxidation und
- die Wasserdampfpreformierung.

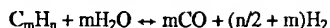
[0004] Bei der partiellen Oxidation wird der kohlenwasserstoffhaltige Gasgemischstrom unter Zugabe eines sauerstoffhaltigen Gasgemischstromes verbrannt, wobei unter anderem elementarer Wasserstoff und als Nebenprodukt Kohlenmonoxid erzeugt wird. Der Kohlenmonoxidanteil muß für den Betrieb von Brennstoffzellen aus dem Gasstrom entfernt werden, da derzeit bekannte Brennstoffzellen (z. B. PEM-Brennstoffzellen) nur einen störungsfreien Betrieb in Anwesenheit von sehr geringen Mengen des Kohlenmonoxids gewährleisten. So sind beim Betrieb einer bekannten Niedertemperatur-Brennstoffzelle beispielsweise nur Konzentrationen kleiner 50 ppm ("parts per million") des Kohlenmonoxids im Gasstrom zulässig. Die primäre Reaktionsgleichung der partiellen Oxidation lautet:



[0005] Dabei steht $C_m H_n$ für eine Kohlenwasserstoff-Verbindung, wobei m die Anzahl der Kohlenstoffatome und n die Anzahl der Wasserstoffatome angibt. Zum Starten der partiellen Oxidation wird eine Aktivierungsenergie benötigt. Nachfolgend läuft der Prozeß im wesentlichen exotherm (mit Wärmabgabe) ab. Die Reaktionen finden im wesentlichen in einem Temperaturbereich von 800°C bis 1300°C statt.

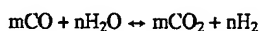
[0006] Die Reaktionsgleichung der Wasserdampfpreformierung in Abhängigkeit der verwendeten Kohlenwasser-

stoffe ($C_m H_n$) lautet:



[0007] Die Wasserdampfpreformierung läuft endotherm ab, benötigt also Energie. Die höchste Wasserstoff-Ausbeute kann hier bei Temperaturen von 600°C bis 800°C erreicht werden, wobei der Einsatz von Katalysatoren eine Verschiebung zu tieferen Temperaturen zuläßt.

[0008] Das mit Hilfe der erläuterten Verfahren erzeugte Produktgas weist jedoch in Hinblick auf die Verwendung für eine Brennstoffzelle noch Inhaltstoffe auf, die entfernt werden müssen. Dies betrifft vor allem Produkte aus einer unvollständigen Reformierung, hauptsächlich jedoch Kohlenmonoxid. Hierzu wird insbesondere die exotherme Kohlenmonoxid-Konvertierung bzw. Wassergas-Shiftreaktion eingesetzt. Die Reaktionsgleichung hierzu lautet:



[0009] Diese "Shiftreaktionen" laufen überwiegend in einem abgegrenzten Teil einer Reformieranlage ab, welcher hier mit "Shiftreaktor" benannt ist. Während bei der Wasserdampfpreformierung eine hohe Temperatur zu einer hohen Umsatzrate der Edukte und zu einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit führt, wobei auch ein erhöhter Kohlenmonoxidanteil erzeugt wird, verschiebt sich das chemische Gleichgewicht der Shift-Reaktion in entgegengesetzter Richtung. Diese Reaktionen laufen daher verlangsamt ab, wodurch die Kohlenmonoxidkonzentration im Gasgemischstrom nicht mehr entscheidend gesenkt werden kann.

[0010] Da die Prozesse bzw. Verfahren zur Wasserstoffgewinnung und Kohlenmonoxid-Konvertierung sehr temperaturabhängig sind, wurden bereits verschiedene Maßnahmen zur Regelung der Temperatur in einer Reformieranlage vorgeschlagen, wobei im folgenden zwei unterschiedliche Verfahren beziehungsweise Vorrichtungen näher erläutert sind.

[0011] So ist beispielsweise aus der Patentschrift US 6,132,689 ein mehrstufiger, isothermischer Reaktor zur Durchführung einer partiellen Oxidation und einer Shiftreaktion bekannt. Der Reaktor weist eine Vielzahl von hintereinander angeordneten, katalytisch aktiv beschichteten Wärmetauschern auf, die über eine Mischkammer miteinander verbunden sind. Dieser in Plattenweise aufgebaute Reaktor gewährleistet einerseits die Produktion von Wasserstoff mit Hilfe der partiellen Oxidation und senkt andererseits den Kohlenmonoxidanteil. Da bei zu hohen Temperaturen im Reaktor ein Anstieg der Kohlenmonoxidkonzentration zu beobachten ist, wird der Wärmetauscher von einem Kühlmittel durchströmt. Die Wärmetauscher sind von einem gemeinsamen Gehäuse umgeben, in welches das kohlenwasserstoffhaltige Gas sowie Sauerstoff eingeleitet wird. Bei einer erhöhten Sauerstoffzugabe findet zumindest teilweise eine vollständige Oxidation statt, wobei Kohlendioxid und Wasser entsteht. Das erzeugte Wasser dient hierbei zur Reduktion des Kohlenmonoxides (Shiftreaktion).

[0012] Ein weiteres Verfahren beziehungsweise eine weitere Vorrichtung zur selektiven katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid ist beispielsweise aus der EP 0 776 861 B 1 bekannt. Dort wird vorgeschlagen, das oxidierende Gas in einer jeweils gesteuerten oder geregelten Durchflußmenge in einen Kohlenmonoxid-Oxidationsreaktor einzuleiten, wobei die Wärmeentwicklung der exotherm verlaufenden Kohlenmonoxid-Oxidationsreaktion gezielt beeinflusst wird. Dazu wird eine passive Kühlung des Gasgemischstromes mit Hilfe von statischen Mischerstrukturen vorgeschlagen. Die EP 0 776 861 B 1 offenbart einen Plattenreaktor, der eine beliebig wählbaren Anzahl einzelner Plattenreaktormo-

dule aufweist. Diese einzelnen Module sind in Strömungsrichtung des Gasgemischstromes hintereinander angeordnet, wobei zwischen zwei Modulen jeweils ein wärmeaufnehmender Raum gebildet ist.

[0013] Beiden Reaktoren ist gemein, daß die Reduktion des Kohlenmonoxidanteils in unmittelbarer Nachbarschaft eines plattenförmig aufgebauten Wärmetauschers stattfindet. Der Wärmetauscher wird dabei von einem Kühlmedium durchströmt, da die partielle Oxidation bekanntermaßen exotherm verläuft.

[0014] Hiervon ausgehend ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Shiftreaktor anzugeben, der ein verbessertes Kohlenmonoxid-Konvertierungsverhalten hat, so daß sehr schnell ein wasserstoffreicher Gasgemischstrom der erforderlichen Reinheit bereitgestellt werden kann.

[0015] Diese Aufgabe wird durch einen mehrstufigen Shiftreaktor zur Reduzierung eines Kohlenmonoxidgehaltes in einem wasserstoffreichen Gasgemischstrom gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1 beziehungsweise durch eine einen solchen Shiftreaktor umfassende Reformieranlage gemäß den Merkmalen des Anspruchs 12 gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den jeweils abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0016] Der mehrstufige Shiftreaktor ist von einem wasserstoffreichen Gasgemisch in einer Strömungsrichtung durchströmbar, wobei in Strömungsrichtung hintereinander wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörper angeordnet sind, welche eine Wabenstruktur mit Kanälen aufweisen, die für den Gasgemischstrom durchströmbar sind. Dabei ist zumindest zwischen den wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörpern ein Wärmetauscher angeordnet. Mit Hilfe des mindestens einen Wärmetauschers läßt sich ein vorgebares Temperaturprofil über die axiale Länge des Shiftreaktors exakt einstellen. Die wabenförmige Ausgestaltung der Katalysator-Trägerkörper stellt eine sehr große Oberfläche zur Verfügung, mit der der Gasgemischstrom beim Durchströmen der Kanäle in Kontakt kommt, wobei gleichzeitig gegenüber einem plattenförmigen Aufbau ein kleineres Volumen benötigt wird.

[0017] Der mehrstufige Aufbau des erfindungsgemäßen Shiftreaktors ist insbesondere im Hinblick auf die Einflußgrößen der Shiftreaktionen vorteilhaft. Die Shiftreaktion ist sehr stark temperaturabhängig. Dabei lassen sich besonders große Mengen des Kohlenmonoxids bei tieferen Temperaturen umsetzen. Da Untersuchungen jedoch gezeigt haben, daß die Shiftreaktion bei diesen Temperaturen nur sehr langsam abläuft, wird der erfindungsgemäße Shiftreaktor vorzugsweise so betrieben, daß in Strömungsrichtung zunächst eine sehr reaktionsfreudige Hochtemperaturkonvertierung des Kohlenmonoxids stattfindet. Der Gasgemischstrom wird anschließend mit dem mindestens einen Wärmetauscher auf eine niedrigere Temperatur gebracht, wodurch im stromabwärts angeordneten Katalysator-Trägerkörper der noch im Gasgemischstrom enthaltene Kohlenmonoxidgehalt weiter deutlich reduziert wird. Dabei ist eine mehrstufige Absenkung der Temperatur des Gasgemischstromes über die axiale Länge des Shiftreaktors besonders vorteilhaft, da die Nachteile der relativ reaktionsträgen Konvertierung bei niedrigen Temperaturen vermieden werden. Der Shiftreaktor gewährleistet mit Hilfe des mindestens einen Wärmetauschers eine schnelle Anpassung an veränderte Temperaturen im Gasgemischstrom und/oder im Shiftreaktor, wie sie beispielsweise beim Kaltstart oder bei stark variierenden Lastbedingungen der Reformieranlage auftreten. Zur Bestimmung der Temperatur des Gasgemischstromes oder des Shiftreaktors weist dieser vorzugsweise mindestens einen Sensor auf.

[0018] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung weist jeder

Katalysator-Trägerkörper des mehrstufigen Shiftreaktors eine Einheitsquerschnittsfläche mit einer vorgebbaren Kanaldichte auf, wobei die Kanaldichte pro Einheitsquerschnittsfläche der Katalysator-Trägerkörper in Strömungsrichtung zunimmt. Besonders vorteilhaft ist es dabei, daß die Kanaldichte pro Einheitsquerschnittsfläche des in Strömungsrichtung zuletzt angeordneten Katalysator-Trägerkörpers größer als 1200 cpsi ("cells per square inch") ist, vorzugsweise sogar größer 1600 cpsi. Dies bedeutet, daß bei zunehmend niedrigeren Temperaturen des Gasgemischstromes eine größere Oberfläche bereitgestellt wird. Somit wird die Reaktionsträgheit bei tiefen Temperaturen durch einen besonders intensiven Kontakt des Gasgemischstromes mit der Oberfläche der Katalysator-Trägerkörper kompensiert.

Auf diese Weise wird beispielsweise eine Konzentration von Kohlenmonoxid im wasserstoffreichen Gasgemischstrom von kleiner 500 ppm, gegebenenfalls sogar kleiner 50 ppm erreicht.

[0019] Gemäß noch einer weiteren Ausgestaltung weist jeder Katalysator-Trägerkörper des mehrstufigen Shiftreaktors eine oberflächenspezifische Wärmekapazität auf, wobei die oberflächenspezifische Wärmekapazität der Katalysator-Trägerkörper in Strömungsrichtung abnimmt. Eine reduzierte Wärmekapazität hat zur Folge, daß nur eine geringere Wärmemenge dem den Abgaskatalysator-Trägerkörper durchströmenden Gasgemischstrom entzogen wird. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Shiftreaktion vorteilhaft. Dabei ist zu beobachten, daß gerade bei relativ niedrigen Temperaturen eine geringe Absenkung der Reaktionstemperatur eine deutliche Verschiebung zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten zur Folge hat. Eine sehr geringe oberflächenspezifische Wärmekapazität des in Strömungsrichtung zuletzt angeordneten Katalysator-Trägerkörpers ist demnach gerade in diesem Bereich des Shiftreaktors besonders vorteilhaft, da die gewünschten Temperaturen sehr genau eingestellt werden können.

[0020] Gemäß noch einer weiteren Ausgestaltung weisen die Katalysator-Trägerkörper Blechlagen auf, die zumindest teilweise so strukturiert sind, daß diese für den Gasgemischstrom durchströmbar sind. Dabei weisen die Blechlagen vorzugsweise Bleche auf, die eine Dicke von kleiner als 0,08 mm haben. Dabei ist es besonders vorteilhaft, die Bleche der Blechlagen des in Strömungsrichtung zuletzt angeordneten Katalysator-Trägerkörpers mit einer Dicke von 0,04 mm, insbesondere kleiner als 0,02 mm auszuführen. Die Ausgestaltung der Katalysator-Trägerkörper mit metallischen Blechlagen hat den Vorteil, daß sehr dünne Kanalwände gebildet werden, wodurch Katalysator-Trägerkörper mit sehr niedrigen oberflächenspezifischen Wärmekapazitäten und einer sehr hohen Kanaldichte herstellbar sind.

[0021] Besonders vorteilhaft ist es, die Kanäle der Katalysator-Trägerkörper mit Blechlagen zu bilden, welche vorzugsweise strukturierte und glatte Bleche aufweisen, wobei mindestens ein strukturiertes und/oder glattes Blech mit Erhebungen ausgeführt ist, die eine Verwirbelung des durch die Kanäle durchströmenden Gasgemischstromes bewirken. Dabei werden insbesondere Stapel von abwechselnd strukturierten und glatten Blechen gebildet, die anschließend zur äußeren Gestalt des Katalysator-Trägerkörpers gebunden oder geschlungen werden. Die Erhebungen erstrecken sich dabei zumindest teilweise in das Innere der Kanäle, wobei Strömungskanten gebildet werden, die eine Verwirbelung des durchströmenden Gasgemischstromes hervorrufen. Dies erlaubt einen besonders guten Kontakt des durchströmenden Gasgemischstromes mit den Kanalwänden einerseits und gewährleistet eine ausreichende Durchmischung der Reaktionspartner im Gasgemischstrom.

[0022] Gemäß noch einer weiteren Ausgestaltung weist

die Wabenstruktur mindestens eines Katalysator-Trägerkörpers Öffnungen auf, die für Teilgasgemischströme benachbarter Kanäle durchströmbar sind. Auf diese Weise werden kommunizierende Kanäle gebildet, die eine besonders gute Vermischung des Gasgemischstromes ermöglichen. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn dem Gasgemischstrom weitere Gasströme zugeleitet werden, die beispielsweise Wasser oder Sauerstoff enthalten. Diese wasser- oder sauerstoffhaltigen Gasströme stellen die Reaktionspartner zur Verfügung, die bei der partiellen Oxidation beziehungsweise der Shiftreaktion zur Reduzierung des Kohlenmonoxidgehaltes und zur Erzeugung von Wasserstoff benötigt werden.

[0023] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung wird vorgeschlagen, daß mindestens ein Katalysator-Trägerkörper eine katalytisch aktive Beschichtung hat, welche vorzugsweise eine Zeolithstruktur aufweist. Durch den Einsatz von Katalysatoren werden die gewünschten Reaktionsgeschwindigkeiten und -gleichgewichte hin zu niedrigeren Temperaturen verschoben, wobei eine hohe thermische Belastung der Katalysator-Trägerkörper vermieden wird. Dabei weist eine mit einer Zeolithstruktur ausgeführte katalytisch aktive Beschichtung eine sehr zerklüftete Oberfläche auf, wodurch ein intensiver Kontakt des Gasgemischstromes mit der so vergrößerten Oberfläche gewährleistet ist. Für die Hochtemperaturkonvertierung (ca. 320°C bis 420°C) eignen sich insbesondere Eisen-, Chrom-Oxide, während die Niedertemperaturkonvertierung (ca. 180°C bis 250°C) bevorzugt mit Kupferoxid- oder Zinkoxid-Katalysatoren abläuft.

[0024] Weist der mehrstufige Shiftreaktor mehrere Wärmetauscher auf, wobei diese jeweils eine Eintrittsseite haben, so ist es vorteilhaft, die Eintrittsseiten der Wärmetauscher zum gleichmäßigen Wärmeaustausch mit dem Gasgemischstrom in Strömungsrichtung alternierend zueinander anzuordnen. Dies bedeutet, daß die Wärmetauscher so angeordnet sind, daß die Wärmeeinbringung in den Shiftreaktor beispielsweise über dessen Umfang verteilt bzw. alternierend erfolgt. Auf diese Weise wird eine sehr homogene Temperaturverteilung im Gasgemischstrom erzeugt, wobei die chemischen Umsetzungsprozesse sehr exakt einstellbar sind.

[0025] Weiterhin ist eine Reformieranlage zur Reformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes für eine Brennstoffzelle, insbesondere in einem Kraftfahrzeug vorgeschlagen, welche eine Vorrichtung zur partiellen Oxidation eines kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes und eine Abgasreinigungsanlage umfaßt, wobei die Reformieranlage einen erfindungsgemäßen mehrstufigen Shiftreaktor aufweist. Aufgrund des sehr guten Kaltstart- und Lastwechselverhaltens des mehrstufigen Shiftreaktors ist eine solche Reformieranlage zur Erzeugung von Wasserstoff als Energieträger einer mobilen Brennstoffzelle sehr geeignet. Dabei ist es besonders vorteilhaft, die Reaktoreinheit als Bestandteil der Abgasreinigungsanlage auszuführen. Die Abgasreinigungsanlage senkt für den Betrieb der Brennstoffzelle schädliche Komponenten des Gasgemischstromes, wie beispielsweise Kohlenmonoxid. Die Integration der Reaktoreinheit in einer Abgasanlage erlaubt eine sehr kompakte Reformieranlage.

[0026] Gemäß noch einer weiteren Ausgestaltung der Reformieranlage ist die Reaktoreinheit der Vorrichtung zur partiellen Oxidation des kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes in Strömungsrichtung direkt nachgeschaltet. Aufgrund der partiellen Oxidation wird der Gasgemischstrom bereits so stark erwärmt, daß die Shiftreaktion im ersten Katalysator-Trägerkörper des Shiftreaktors mit einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit nahezu unmittelbar nach einem Kaltstart ablaufen kann. Die umsatzstarke Niedertemperatur-Konvertierung wird durch den integrierten Wär-

metauscher und den nachgeschalteten Katalysator-Trägerkörper gewährleistet. Dies ist insbesondere im Hinblick auf mobile Reformieranlagen erwünscht.

[0027] Weitere Vorteile und besonders bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen mehrstufigen Shiftreaktors werden nachfolgend anhand der Zeichnungen näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf die dargestellten Ausführungen beschränkt ist. Es zeigen:

[0028] Fig. 1 Schematisch und in einem Längsschnitt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Shiftreaktors,

[0029] Fig. 2 schematisch und perspektivisch eine Detailansicht einer Ausführungsform einer Wabenstruktur,

[0030] Fig. 3 schematisch in einer Schnittdansicht einen Katalysator-Trägerkörper,

[0031] Fig. 4 eine weitere Detailansicht einer Wabenstruktur und

[0032] Fig. 5 schematisch eine Ausführungsform einer Reformieranlage mit Brennstoffzelle.

[0033] Fig. 1 zeigt schematisch und in einem Längsschnitt eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen mehrstufigen Shiftreaktors 1. Der Shiftreaktor 1 hat eine axiale Länge 27, wobei die dargestellte Ausführungsform mit drei Katalysator-Trägerkörpern 3 ausgeführt ist. Zwischen den Katalysator-Trägerkörpern 3 ist jeweils ein Wärmetauscher 4 angeordnet. Der Shiftreaktor 1 wird von einem Gasgemischstrom in einer Strömungsrichtung 2 durchströmt, wobei die Katalysator-Trägerkörper 3 Kanäle 6 aufweisen durch die der Gasgemischstrom strömt.

[0034] Stromaufwärts des zuerst angeordneten Katalysator-Trägerkörpers 3 ist eine Düse 21 angeordnet, mit der beispielsweise ein wasserhaltiger oder sauerstoffhaltiger Gasstrom eingeleitet werden kann. Die Wärmetauscher 4 weisen jeweils eine Eintrittsseite 17 auf, über welche ein Kühlmittel 20 in das Innere des Shiftreaktors 1 eingeführt wird. Die dargestellte Ausführungsform des Shiftreaktors 1 zeigt eine alternierende Anordnung der Wärmetauscher 4, wobei die Eintrittsseiten 17 der Wärmetauscher 4 entgegengesetzt angeordnet sind.

[0035] Ein solcher Shiftreaktor 1 kann beispielsweise derart betrieben werden, daß in dem in Strömungsrichtung 2 zuerst angeordneten Katalysator-Trägerkörper 3 eine Hochtemperaturkonvertierung des Kohlenmonoxides bei ca. 320°C bis 420°C stattfindet. Stromabwärts 2 erfolgt eine Abkühlung des Gasgemischstromes auf Temperaturen von ca. 200°C bis 250°C, wobei in den mittleren Katalysator-Trägerkörper vorzugsweise eine katalysierte Niedertemperaturkonvertierung stattfindet. Eine weitere Reduzierung der Temperatur des Gasgemischstromes wird stromabwärts 2 mit Hilfe eines weiteren Wärmetauschers 4 gewährleistet, wobei im in Strömungsrichtung 2 zuletzt angeordneten Katalysator-Trägerkörper 3 eine weitere Niedertemperaturkonvertierung bei ca. 180°C stattfindet. Die Anforderungen hinsichtlich der Reinheit des wasserstoffreichen Gasstromes in Bezug auf eine Kohlenmonoxidkonzentration werden hier dadurch erfüllt, daß die Niedertemperaturkonvertierung in einem größeren Teilbereich der axialen Länge 27 des Shiftreaktors 1 realisiert wird, um eine ausreichende Reaktionszeit zur Verfügung zu stellen.

[0036] Fig. 2 zeigt schematisch und perspektivisch eine Ausführungsform einer Wabenstruktur 5 eines Katalysator-Trägerkörpers 3. Die Wabenstruktur 5 bildet Kanäle 6, die für Teilgasgemischströme 14 durchströmbar sind. Die Wabenstruktur 5 ist mit glatten 9 und strukturierten Blechen 10 gebildet. Die strukturierten Bleche 10 sind hier mit Erhebungen 12 und Öffnungen 13 ausgeführt, wobei eine Verwirbelung und Vermischung der Teilgasgemischströme erzeugt wird.

[0037] Fig. 3 zeigt eine Schnittdansicht eines Katalysator-

Trägerkörpers 3, der mit gewundenen und geschlungenen Blechlagen 8 ausgeführt ist. Die Wabenstruktur 5 mit den Kanälen 6 wird dabei durch eine abwechselnde Anordnung von glatten 9 und strukturierten Blechen 10 gebildet. Der Katalysator-Trägerkörper 3 hat eine Einheitsquerschnittsfläche 7, wobei die Blechlagen 8 von einem Mantelrohr 18 umgeben sind.

[0038] Fig. 4 zeigt eine vergrößerte Ansicht einer weiteren Ausgestaltung der Wabenstruktur 5 im Schnitt. Die Wabenstruktur 5 wird mit glatten 9 und strukturierten Blechen 10 so gebildet, daß diese Kanäle 6 aufweist. Die Bleche 9 und 10 weisen eine katalytisch 19 aktive Beschichtung 15 mit einer Zeolithstruktur 16 auf. Dadurch ist eine sehr reaktionsfreudige Oberfläche 28 gebildet, mit der das die Kanäle 6 durchströmende Gas in Kontakt kommt. Die Bleche 9 und 10 sind dabei mit einer Dicke 11 ausgeführt, die kleiner 0,08 mm beträgt.

[0039] Fig. 5 zeigt schematisch ein Blockschaubild einer Reformieranlage. Dabei werden ein kohlenwasserstoffhaltiger Gasstrom (C_nH_n) und ein sauerstoffhaltiger Gasstrom (O_2) zunächst einer Vorrichtung zur partiellen Oxidation zugeführt. Bei einer Verbrennung dieser beiden Gasströme wird ein wasserstoffreicher Gasmischstrom erzeugt, der stromabwärts einem erfindungsgemäßen Shiftreaktor 1 zugeführt wird. Dem Gasmischstrom wird dabei zusätzlich Wasser beigefügt, um die gewünschte Shiftreaktion hervorzurufen. Dem Shiftreaktor 1 schließt sich stromabwärts 2 eine Abgasreinigungsanlage 25 an, die ebenfalls einen Shiftreaktor 1 umfaßt. Hier werden Restmengen von Kohlenmonoxid im Gasmischstrom eliminiert. Das derart erzeugte, besonders reine, wasserstoffreiche Gas wird nun einer Brennstoffzelle 23 zugeführt, die mit Hilfe des zur Verfügung gestellten Wasserstoffs Energie erzeugt. Eine derartige Reformieranlage eignet sich insbesondere für den Einbau in Kraftfahrzeugen, da sie sich durch ein besonders gutes Anspringle- und Lastwechselverhalten auszeichnet.

Bezugszeichenliste

1 Shiftreaktor	40
2 Strömungsrichtung	
3 Katalysator-Trägerkörper	
4 Wärmetauscher	
5 Wabenstruktur	
6 Kanal	45
7 Einheitsquerschnittsfläche	
8 Blechlage	
9 glattes Blech	
10 strukturiertes Blech	
11 Dicke	50
12 Erhebung	
13 Öffnung	
14 Teilgasmischstrom (Pfeile)	
15 Beschichtung	
16 Zeolithstruktur	55
17 Eintrittsseite	
18 Mantelrohr	
19 Katalysator	
20 Kühlmedium	
21 Düse	60
22 Reformieranlage	
23 Brennstoffzelle	
24 Vorrichtung	
25 Abgasreinigungsanlage	65
26 Achse	
27 Länge	
28 Oberfläche	

Patentansprüche

1. Mehrstufiger Shiftreaktor (1) zur Reduzierung eines Kohlenmonoxidgehaltes in einem wasserstoffreichen Gasmischstrom, wobei der Shiftreaktor (1) von dem Gasmischstrom in einer Strömungsrichtung (2) durchströmbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß in Strömungsrichtung (2) hintereinander wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörper (3) angeordnet sind, welche eine Wabenstruktur (5) mit Kanälen (6) aufweisen, die für den Gasmischstrom durchströmbar sind und wobei zumindest zwischen den wenigstens zwei Katalysator-Trägerkörpern (3) ein Wärmetauscher (4) angeordnet ist.

2. Mehrstufiger Shiftreaktor nach Anspruch 1, wobei jeder Katalysator-Trägerkörper (3) eine Einheitsquerschnittsfläche (7) mit einer Kanaldichte hat, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanaldichte pro Einheitsquerschnittsfläche (7) der Katalysator-Trägerkörper (3) in Strömungsrichtung (2) zunimmt.

3. Mehrstufiger Shiftreaktor nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kanaldichte pro Einheitsquerschnittsfläche (7) des in Strömungsrichtung (2) zuletzt angeordneten Katalysator-Trägerkörpers (3) größer als 1200 cpsi ist, vorzugsweise größer 1600 cpsi.

4. Mehrstufiger Shiftreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei jeder Katalysator-Trägerkörper (3) eine oberflächenspezifische Wärmekapazität hat, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenspezifische Wärmekapazität der Katalysator-Trägerkörper (3) in Strömungsrichtung (2) abnimmt.

5. Mehrstufiger Shiftreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysator-Trägerkörper (3) Blechlagen (8) aufweisen, die zumindest teilweise so strukturiert sind, daß diese für den Gasmischstrom durchströmbar sind.

6. Mehrstufiger Shiftreaktor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Blechlagen (8) mit Blechen (9, 10) ausgeführt sind, die eine Dicke (11) von kleiner als 0,08 mm haben, wobei vorzugsweise die Bleche (9, 10) der Blechlagen (8) des in Strömungsrichtung (2) zuletzt angeordneten Katalysator-Trägerkörpers (3) eine Dicke (11) von kleiner als 0,04 mm, insbesondere kleiner als 0,02 mm, haben.

7. Mehrstufiger Shiftreaktor nach Anspruch 5 oder 6, wobei die Blechlagen (8) vorzugsweise strukturierte (10) und glatte Bleche (9) aufweisen, welche die Kanäle (6) bilden, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein strukturiertes (10) und/oder glattes Blech (9) mit Erhebungen (12) ausgeführt ist, die eine Verwirbelung des durch die Kanäle (6) durchströmenden Gasmischstromes bewirken.

8. Mehrstufiger Shiftreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Wabenstruktur (5) Öffnungen (13) hat, die für Teilgasmischströme (14) benachbarter Kanäle (6) durchströmbar sind.

9. Mehrstufiger Shiftreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Katalysator-Trägerkörper (3) eine katalytisch aktive Beschichtung (15) hat, welche vorzugsweise eine Zeolithstruktur (16) aufweist.

10. Mehrstufiger Shiftreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei dieser mehrere Wärmetauscher (4) mit einer Eintrittsseite (17) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittsseiten (17) der Wärmetauscher (4) zum gleichmäßigen Wärmeaustausch mit

dem Gasgemischstrom in Strömungsrichtung (2) alternierend zueinander angeordnet sind.

11. Mehrstufiger Shiftreaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß, vorzugsweise stromaufwärts des in Strömungsrichtung (2) zuerst angeordneten Katalysator-Trägerkörper (3), eine Düse (21) zur Einleitung eines wasserhaltigen und/oder sauerstoffhaltigen Gasstromes angeordnet ist.

12. Reformieranlage (22), insbesondere in einem Kraftfahrzeug, zur Reformierung eines kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes für eine Brennstoffzelle (23), umfassend eine Vorrichtung (24) zur partiellen Oxidation eines kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes und eine Abgasreinigungsanlage (25), dadurch gekennzeichnet, daß die Reformieranlage (22) einen mehrstufigen Shiftreaktor (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 11 aufweist.

13. Reformieranlage (22) nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der mehrstufige Shiftreaktor (1) Bestandteil der Abgasreinigungsanlage (25) ist.

14. Reformieranlage (22) nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der mehrstufige Shiftreaktor (1) der Vorrichtung (24) zur partiellen Oxidation des kohlenwasserstoffhaltigen Gasgemischstromes in Strömungsrichtung (2) direkt nachgeschaltet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

FIG. 1

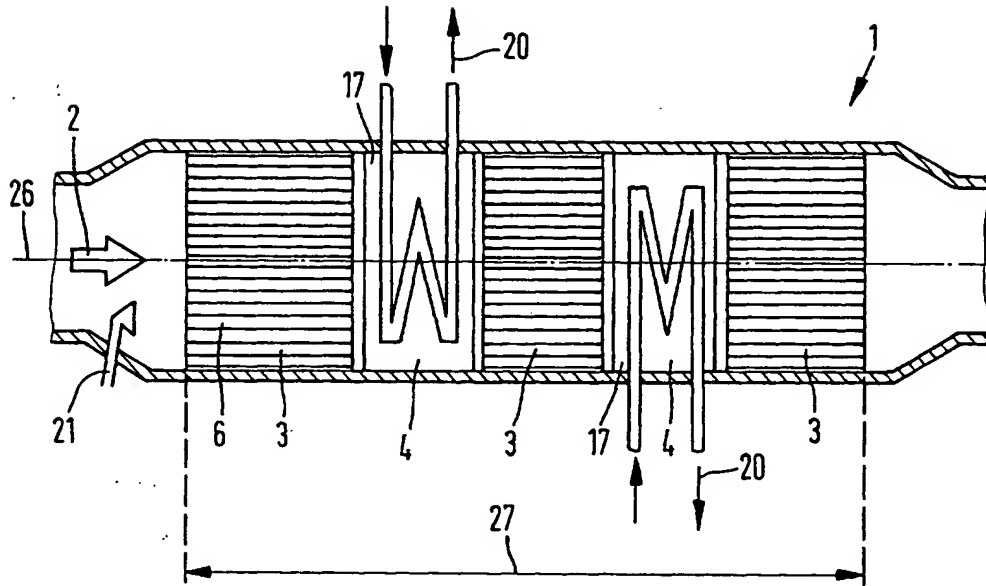


FIG. 2

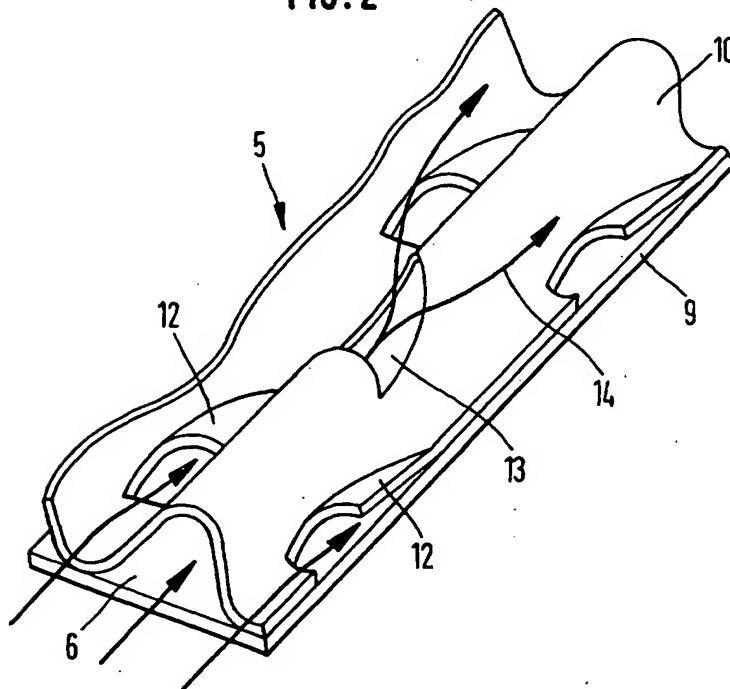


FIG. 3

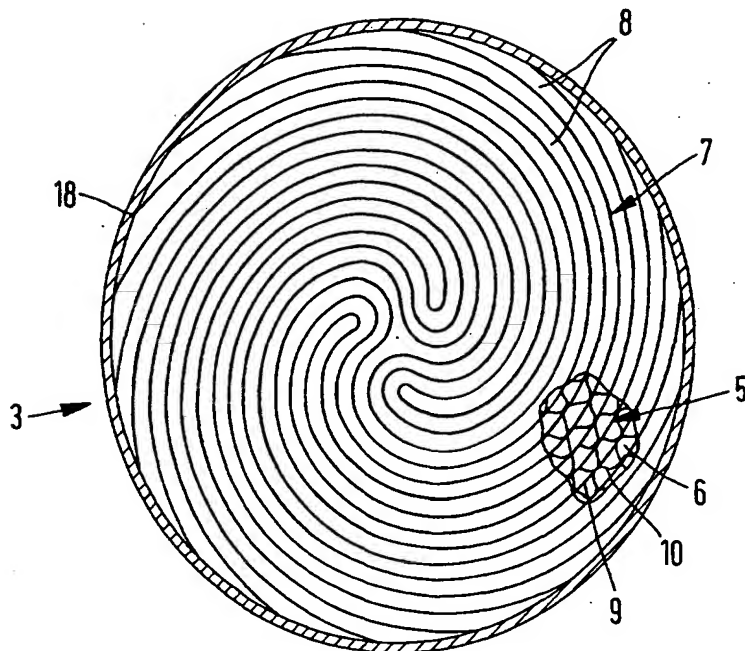


FIG. 4

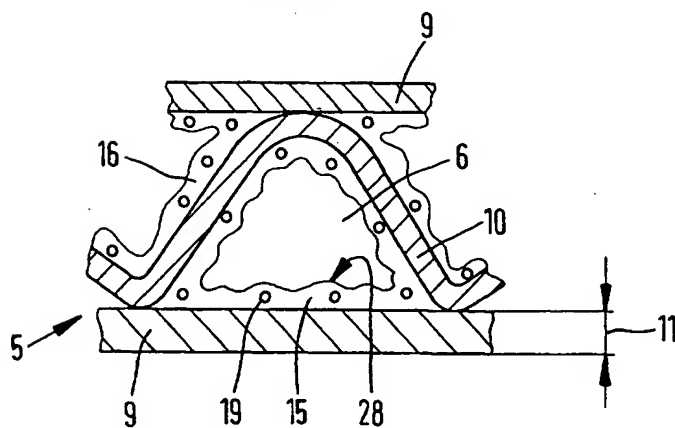


FIG. 5

